

44/19/03
REFERENCES
RE REJECTION

PAT-NO: JP363242947A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63242947 A

TITLE: FORMATION OF CLEAR CONDUCTIVE FILM
OF TIN OXIDE

PUBN-DATE: October 7, 1988

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
ADACHI, KUNIHICO

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME
ASAHI GLASS CO LTD

COUNTRY
N/A

APPL-NO: JP62076305

APPL-DATE: March 31, 1987

INT-CL (IPC): C03C017/245, C03C017/25 , C23C016/40 ,
C23C018/12

ABSTRACT:

PURPOSE: To form the title reduced haze film suitable for use as a conductive base for solar cells, at an excellent film formation rate, by pyrolytically oxidizing the vapor of an organotin compound on the heated glass base in the presence of moisture.

CONSTITUTION: A glass base, which is, when needed, coated with an alkali barrier such as silica, alumina, zirconia or titania, is heated over 400°C and treated with a vapor of an organotin compound such as (CH<SB>3</SB>)<SB>2</SB>SnCl<SB>2</SB> or sprayed with the solution thereof in

an appropriate organic solvent using a spray gun or a carrier gas. At this time, water at $1 \sim 1,000$ water/tin molar ratio is mixed in the carrier gas or in the spray solution to effect pyrolytic oxidation of the organotin compound, when it contact with the base surface, to form the title film.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-242947

⑮ Int.Cl.⁴

C 03 C 17/245
17/25
C 23 C 16/40
18/12

識別記号

庁内整理番号

Z-8017-4G
Z-8017-4G
6926-4K
7128-4K

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 酸化錫透明導電膜の形成方法

⑰ 特 願 昭62-76305

⑱ 出 願 昭62(1987)3月31日

⑲ 発 明 者 安 達 邦 彦 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
⑳ 出 願 人 旭 硝 子 株 式 会 社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉑ 代 理 人 弁 理 士 梅 村 繁 郎 外1名

明 細 書

[従来技術]

1. 発明の名称

酸化錫透明導電膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 加熱されたガラス基板表面に有機錫化合物の蒸気及び/又は液体を接触させて熱分解酸化反応によりガラス基板面に酸化錫透明導電膜を成膜する方法において、上記熱分解酸化反応時に水分を介在させることを特徴とする酸化錫透明導電膜の形成方法。

(2) 有機錫化合物がハロゲンを含む有機錫化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化錫透明導電膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はガラス基板上に化学的成膜法を用いて酸化錫透明導電膜を形成する改良された方法に関するものである。

従来からガラス基板上に透明導電膜を形成する方法として、スプレー法、常圧CVD法、減圧CVD法、真空蒸着法、スパッタ法等が知られている。これらの中で、酸化錫膜に関してはスプレー法、CVD法(以下化学的成膜法と記す)が広く行われており、その原料としては四塩化錫または各種の有機錫化合物が使用される。四塩化錫を用いた場合その成膜速度は速いが、形成された膜に多大のヘイズ(曇り)が生じやすい欠点があり、有機錫化合物を用いた場合には、ヘイズが生じにくい代りに成膜速度がきわめて遅いという欠点があった。

[発明の解決しようとする問題点]

本発明は、従来技術が有していた前述の問題点を解決し、ヘイズがない酸化錫透明導電膜を高速に成膜できる方法を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、前述の問題点を解決すべくなされ

たものであり、加熱されたガラス基板表面に有機錫化合物の蒸気及び／又は液体を接触させて熱分解酸化反応によりガラス基板面に酸化錫透明導電膜を成膜する方法において、上記熱分解酸化反応時に水分を提供するものである。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明において使用されるガラス基板としては、普通板ガラス、フロート板ガラスなどのソーダライムシリケートガラス板が一般的であるが、その他アルミノシリケートガラス板、硼珪酸塩ガラス板、リシウムアルミノシリケートガラス板、石英ガラス板、その他の各種ガラス板も使用できる。なお、ソーダライムシリケートガラスなどのナトリウムを含有するガラスからなるガラス基板、又は低アルカリ含有のガラスからなる基板の場合にはガラス表面からナトリウムが溶出してその上面に形成される透明導電膜に悪影響を及ぼさない様に、例えばヘイズが発生しない様に、又導電膜の結晶性や導電性が改善される様にシリカ、アルミナ、ジルコニ

(C₁₂H₁₀)₂SnF, (C₁₂H₁₀)₂SnFなどの有機フッ化錫、あるいは(C₁₂H₁₀)₂SnI₂, (C₁₂H₁₀)₂SnI₂, (C₁₂H₁₀)₂SnI, (C₁₂H₁₀)₂SnI₂, (C₁₂H₁₀)₂SnIなどの有機ヨウ化錫、あるいはその他の各種有機フッ化錫が好ましく使用できる。

本発明において、有機錫化合物を使用する際には、1種類を使用してもよいし、あるいは複数種類組み合わせ使用してもよい。特に、常圧CVD法には、 $(CH_3)_4SnCl_2$ 、 $(C_2H_5)_4SnCl_2$ 、等比較的低温で蒸気圧の高い化合物が特に好ましい。

かかる有機錫化合物は、蒸気として、あるいはかかる有機錫化合物を適宜の有機溶媒に溶かしてなる液体としてガラス基板に接触させる。蒸気として適用する場合には、例えば有機錫化合物の蒸気をキャリアガスにより圧送し、この蒸気をCVD用吐出ノズルの先端からガラス基板面に向けて吐出させる方法が採用され、又液体として適用する場合には、例えば有機錫化合物の液体をスプレーガンによりガラス基板面に

ア、チタニアなどのアルカリバリヤーコート
をガラス基板面に施してもよい。又、ガラス基板
の厚さは特に限定はされないが、光の透過率の
低下、重量の極端な上昇、強度低下、取扱いの
不便さが起こらない様に、0.5mm～6mm が適
当である。

本発明において酸化錫透明導電膜を成膜する方法としては、ガラス基板表面に有機錫化合物の蒸気を接触させて熱分解酸化反応等により成膜する常圧CVD法、又は減圧CVD法やガラス基板表面に有機錫化合物の液体をスプレーして接触させて熱分解酸化反応により成膜するいわゆるスプレー法などの化学的成膜法が適用される。

本発明において使用される有機錫化合物としては、 $(\text{CH}_3)_4\text{SnCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SnCl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{SnCl}_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{SnCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{SnCl}$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{SnCl}_2$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{SnCl}$ などの有機塩化錫、 $(\text{CH}_3)_4\text{SnBr}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SnBr}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnBr}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{SnBr}_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnBr}$ などの有機臭素化錫、 $(\text{CH}_3)_4\text{SnF}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SnF}_2$

噴霧する方法等が採用される。

本発明においては、有機錫化合物が熱分解反応する際に水分即ち水又は水蒸気を介在させることを特徴とする。例えば、水蒸気を金属錫化合物の蒸気をガラス基板面まで圧送するキャリアガスの経路途中で混入したり、あるいはキャリアガスとは別系統の経路でキャリアガスとガラスとの接触箇所まで供給し、有機錫化合物の蒸気がガラス基板面と接触する際に水蒸気が存在する様にされる。あるいは又、有機錫化合物のスプレー液中に水を含有させたり、あるいは有機錫化合物のスプレー液と別系列の水スプレー液とを混合する様にスプレーし、有機錫化合物の蒸気がガラス基板面と接触する際に水分が存在する様にしてもよい。常圧CVD法の場合には、空気、不活性ガス等のキャリアガスに有機錫化合物の蒸気及び水蒸気を混入してキャリアガスの圧力をもってガラス基板面に吐出させる方法が効率面を考慮すると最適である。水分の存在する割合は使用する装置にもよるが、供給

する水とガラス基板面に供給する有機錫化合物の錫との割合即ち水／錫（モル比）が1～1000程度の範囲が好ましい。一般的な常圧CVD装置の場合には水／錫のモル比が10～100。スプレー法の場合には装置により最適域の変動が大きいが10～500の範囲が適当である。水／錫のモル比が1より低い場合には水の添加効果が十分に発現せず、成膜速度が水を添加しない場合と変わらないため好ましくなく、又1000より高い場合には、成膜速度は上限に達しているため過剰の添加によっても成膜速度は上昇せず、膜のヘイズ（曇り）が増加するだけとなるため好ましくない。しかし、太陽電池用基板等の用途のため、特にヘイズの高い膜を成膜する目的のためには水／錫比100～1000の範囲も使用可能であり、常圧CVD法では10～300の範囲が適当である。

酸化錫透明導電膜をガラス基板面に形成する際のガラス基板の温度は、反応効率、着膜効率、膜性能などの点から一般に400℃以上、ガ

錫化合物、特にハロゲンを含む有機錫化合物の分解に際して加水分解反応を促進せしめる作用をし、それによって成膜速度が向上するが、同時に錫に有機官能基も結合しているため、4塩化錫を用いた場合のように粒子が巨大に成長するには至らないものと推定される。

[実施例]

次に、本発明の実施例について説明する。

実施例1

膜厚約1000Åの酸化ケイ素アルカリバリアー膜が形成されたガラス基板を約520℃に加熱し、上記アルカリバリアー膜形成面上にジメチルジクロル錫 $[(CH_3)_2SnCl_2]$ の蒸気と水蒸気とを用いて常圧CVD法により酸化錫膜を形成した。この際、各サンプルについてガラス基板面にCVD用ノズルからキャリアガスにより供給される $(CH_3)_2SnCl_2$ と H_2O とのモル比 $(H_2O / (CH_3)_2SnCl_2)$ を種々変化させた。この方法により成膜された酸化錫膜の膜厚と介在される水分の割合、即ち $H_2O / (CH_3)_2SnCl_2$ の比と膜厚と

ラス基板の熱変形温度以下が好ましい。

又、本発明においては、酸化錫膜の導電性調整のために、有機錫化合物の熱分解酸化反応時にフッ素成分やアンチモン成分などを存在させることもできる。具体的には、有機錫化合物の蒸気、又は液体にフッ酸、フッ化アンモニウム、トリフロロ酢酸、5塩化アンチモン、トリブチルアンチモンなどのドーパント付与成分を混合してガラス基板面に作用させるか、あるいは有機錫化合物の蒸気、又は液体と別にドーパント付与成分をガラス基板面に向けて供給し、この蒸気、又は液体とドーパント付与成分とがガラス基板上で混合させるかなどして有機錫化合物の熱分解酸化反応時にフッ素成分やアンチモン成分などを共存させる。

[作用]

本発明において、有機錫化合物が熱分解酸化反応する際に水分を介在させることによりヘイズを発生することなく、成膜スピードが向上することの作用は必ずしも明瞭ではないが、有機

の関係を第1図に示した。又同様に $H_2O / (CH_3)_2SnCl_2$ の比と比抵抗との関係を第2図に、又 $H_2O / (CH_3)_2SnCl_2$ の比とヘイズとの関係を第3図に示した。

第1図から明らかな様に、水の添加量の増加に応じて酸化錫膜の膜厚が増加することが認められる。又、第2図から水を添加しても酸化錫膜の導電膜としての電気特性は劣化しないことが認められる。

なお、第1図における△印はキャリアガスとして窒素を用いた場合の結果を、○印は空気を用いた場合の結果を示している。第1図から両者の間には膜厚と水の添加割合との関係の差は認められない。この結果から大気中に含まれる水分では添加する水量として全く不十分であることがわかる。

第3図は水を過剰に添加した場合のヘイズ値の変化を測定した結果であるが、図から明らかなように大過剰の水の添加はヘイズの増加をもたらす、一般的には不適当である。しかし近年

太陽電池基板として若干ヘイズのある導電膜が好まれる場合もあり、このような用途に対しては大過剰の水を添加して成膜することはきわめて効果的であることも認められる。

実施例2

膜厚約1000Å酸化ゲイ素アルカリバリアー膜が形成されたガラス基板を約520℃に加熱し、上記アルカリバリアー膜形成面上にジメチルシクロル錫 $[(CH_3)_2SnCl_2]$ と水とをエタノールに溶かしてスプレー法により酸化錫膜を形成した。この際、各サンプルについてガラス基板面にスプレーノズルからキャリアガスにより供給される $(CH_3)_2SnCl_2$ と H_2O との比 $(H_2O/(CH_3)_2SnCl_2)$ を種々変化させた。この方法により成膜された酸化錫膜の膜厚と介在される水分の割合、即ち $H_2O/(CH_3)_2SnCl_2$ の比と膜厚との関係を第4図に示した。又同様に $H_2O/(CH_3)_2SnCl_2$ の比と比抵抗との関係を第6図に示した。

第4図から明らかな様に、水の添加量の増加に応じて酸化錫膜の膜厚が増加することが認め

られる。又、第5図から水を添加しても酸化錫膜の導電膜としての電気特性は劣化しないことが認められる。

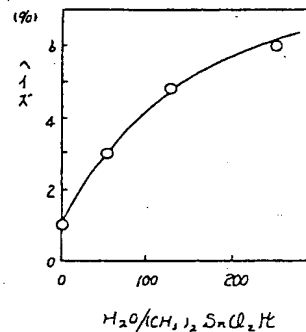
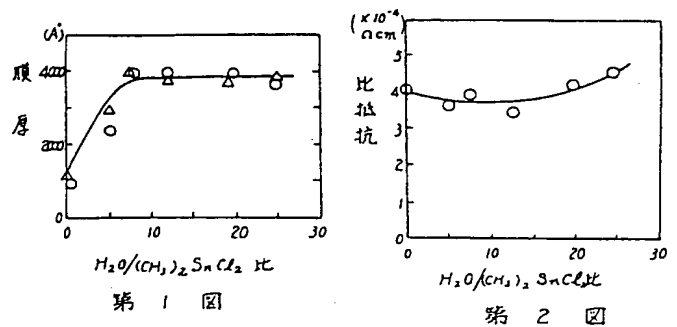
[発明の効果]

本発明によれば、化学的成膜法において有機錫化合物、特にハロゲンを含む有機錫化合物を用いてガラス基板上にヘイズの少ない酸化錫透明導電膜を高速に成膜することが可能になる。また、水量を適当に変化することによりヘイズのある膜を形成することも可能であり、この手法を応用すれば太陽電池用の導電性基板用として好ましい酸化錫透明導電膜を形成することも可能である。

さらに、本発明の作用をハロゲンを含まない有機スズ化合物とスズハロゲン化物の混合物（例えばトリメチルスズと4塩化スズの混合物を出発原料とした酸化スズ膜の化学的成膜法）に応用し、系に適量の水を添加することは成膜速度向上の観点からきわめて有効である。

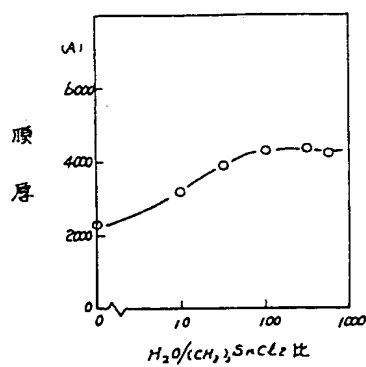
4. 図面の簡単な説明

第1図は常圧CVD法による酸化錫透明導電膜の膜厚と $H_2O/(CH_3)_2SnCl_2$ の比との関係グラフ、第2図は酸化錫透明導電膜の比抵抗と $H_2O/(CH_3)_2SnCl_2$ の比との関係グラフ、第3図は酸化透明導電膜のヘイズと $H_2O/(CH_3)_2SnCl_2$ の比との関係グラフ、第4図はスプレー法による酸化錫透明導電膜の膜厚と $H_2O/(CH_3)_2SnCl_2$ の比との関係グラフ、第5図は酸化錫透明導電膜の比抵抗と $H_2O/(CH_3)_2SnCl_2$ の比との関係グラフを示す。

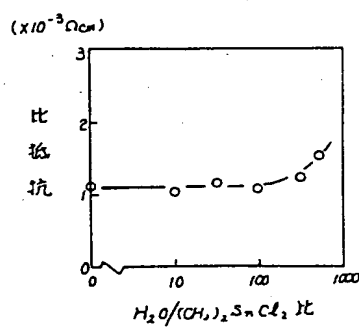


代理人 母村繁郎





第 4 図



第 5 図